Abstract attached

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1852

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 J 3/03	識別記号 CEY	庁内整理番号 9268-4F	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/00	KAJ	7242-4 J		
9/02	KCN	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				
C 0 9 D 11/02	PTF	7415-4 J		
			審查請求 未請求	対 請求項の数 2(全 4 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平4-185851		(71)出願人	000222118
				東洋インキ製造株式会社
(22)出顧日	平成4年(1992)6	月19日		東京都中央区京橋2丁目3番13号
			(72)発明者	仁科 博喜
				東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
				ンキ製造株式会社内
			(72)発明者	水野 昇
				東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
				ンキ製造株式会社内
			(72)発明者	巣鴨 等
				東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
				ンキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 水性顔料分散体

(57)【要約】

【目的】カルシウムレーキモノアゾ顔料を水性印刷インキに適用した場合の粘度の経時上昇、濃度や光沢の低下、色相の変化を生ずるという問題点を解決する。

【構成】可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分と しオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウ ムレーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性樹脂と からなる水性顔料分散体。

【特許請求の範囲】

ره بلميري

【請求項1】 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ 成分としオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカ ルシウムレーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性 樹脂とからなる水性顔料分散体。

【請求項2】 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ 成分としオキシナフト工酸類をカップラー成分とするカ ルシウムレーキモノアゾレーキ顔料の水スラリーに無機 酸亜鉛塩を添加して表面処理を施した表面処理顔料と水 性樹脂とからなる水性顔料分散体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、水性顔料分散体、特 に、水性印刷インキとして有用な水性顔料分散体に関す る。

[0002]

【従来の技術】従来、可溶性基を有する芳香族アミンを ジアゾ成分とし、β-オキシナフト工酸等のオキシナフ トエ酸類をカップラー成分としてカップリングしてなる モノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチッ ク着色等の各種用途に広く使用されている。モノアゾレ 一キ顔料は、耐水性が必ずしも十分とはいえず、印刷工 程上のトラブルが生じやすい。従って、顔料の表面処理 等により顔料自身の耐水性を向上させる検討がなされて いた。

【0003】なかでも、C. I. ピグメントレッド5 7:1を水性印刷インキ、例えば、水性グラビア印刷イ ンキ、水性フレキソ印刷インキ等に使用した場合、イン キ調整中の粘度の上昇、インキ調整後の増粘、ゲル化等 の問題を生ずることがある。また、このインキを用いて 30 得られた印刷物は、有機溶剤系の印刷インキから得られ たものに比較して光沢および濃度が低下し、色相が青味 赤色から黄味赤色へ変化するという問題を有している。 このため、C. I. ピグメントレッド57:1を水性イ ンキ用顔料として用いることは困難であった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、可溶性基を 有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、βーオキシナフ トエ酸等のオキシナフトエ酸類をカップラー成分として カップリングしてなるカルシウムレーキモノアゾ顔料を 40 水性印刷インキに適用した場合の粘度の経時上昇、濃度 や光沢の低下、色相の変化を生ずるという問題点を解決 するものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本願の請求項1の発明 は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオ キシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウムレ ーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性樹脂とから なる水性顔料分散体であり、請求項2の発明は、可溶性 工酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノア ゾレーキ顔料の水スラリーに無機酸亜鉛塩を添加して表 面処理を施した表面処理顔料と水性樹脂とからなる水性 顔料分散体に関する。

【0006】本発明における可溶性基を有する芳香族ア ミンとしては、例えば、1-アミノ-4-メチルベンゼ ン-2-スルホン酸 (p-トルイジン-m-スルホン 酸)、1-アミノ-4-メチル-5-クロルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-クロル-5-メチル 10 ベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-メチルベ ンゼン-3-スルホン酸、1-アミノ-3-メチル-4 スルホン酸等がある。本発明のモノアゾ顔料のカップ ラー成分としては、βーオキシナフト工酸が代表的であ るが、ナフタリン環の置換可能位置にメチル基、エチル 基等の低級アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原 子で置換された置換β-オキシナフト工酸でもよい。 【0007】本発明のカルシウムレーキモノアゾ顔料 は、公知の方法により製造することができる。すなわ ち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法によりジアゾ 化した溶液に、βーオキシナフトエ酸類をアルカリ性溶 液に溶解させたカップラー溶液を滴下することによって カップリング反応させる。レーキ化は、塩化カルシウ ム、硝酸カルシウムのようなカルシウム塩の水溶液とし てジアゾ成分中に添加し、カップリングと同時に行って もよいし、カップリング反応で得られたモノアゾ染料の 溶液中にカルシウム塩の水溶液を添加して行ってもよ

【0008】本発明のカルシウムレーキモノアゾ顔料は ロジンによる処理が施されていてもよい。ロジン処理を することにより色の透明性および濃度が改良されるので 好ましい。顔料のロジンによる処理は、モノアゾ染料に ロジンのアルカリ可溶塩を添加して行ってもよいし、予 め、カップラー成分中にロジンの可溶性塩として添加し ておいてもよい。ロジンの使用量としては顔料に対して 30重量%以下、好ましくは、1~10重量%である。 【0009】本発明は上記カルシウムレーキモノアゾ顔 料に無機酸亜鉛塩を添加して水性顔料分散体とするもの である。無機酸亜鉛塩としては、例えば、硝酸亜鉛、塩 化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛等がある。

【0010】無機酸亜鉛塩はカルシウムレーキモノアゾ 顔料に0.5~10重量%、好ましくは、1~5重量を 配合することにより得られる。無機酸亜鉛塩の配合量が 0.5重量%より少ないと、水性分散体とした時に、粘 度の上昇、色相の変化が避けられず、逆に5重量%、特 に10重量%以上となると、色の鮮明性が低下し、ま た、光沢も低下するので好ましくない。

【0011】無機酸亜鉛塩は、カルシウムレーキモノア ゾ顔料にドライブレンドしてもよいし、モノアゾ染料水 溶液または顔料の水スラリー中に添加してもよい. 場合 基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフト 50 によっては、ジアゾ成分中に予め添加しておくこともで

3

J. 3.

きる。好ましくは、顔料スラリー中に添加し、pHを8以上、好ましくは、pH9~12として5~90分間保つ。この処理により顔料の表面が亜鉛塩の加水分解により生じた水酸化亜鉛により表面処理されるものと考えられる。また本発明の水性顔料分散体を製造する際、モノアゾレーキ顔料と無機酸亜鉛塩と水性樹脂とを別々に配合してもよい。

【0012】本発明の水性樹脂は、スチレンーアクリル 共重合体系、スチレンーマレイン酸共重合体系、アクリ ル共重合体系、アルキド系、エボキシ系、ポリエステル 10 系、ウレタン系等の水分散樹脂又は水溶性樹脂がある が、特に、スチレンーアクリル共重合体系の水分散性樹脂が好ましい。

【0013】スチレン-アクリル共重合体系樹脂は、例えば、スチレン10~50重量%、(メタ)アクリル酸5~40重量%および(メタ)アクリル酸アルキルエステル10~35重量%をエマルション重合して得られる分子量が1000~500000、酸価が10~500の樹脂である。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ローブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸1~1サル、(メタ)アクリル酸5つリル等がある。上記水分散性樹脂は、乳化剤を添加した水性媒体に上記モノマーの混合物を滴下して乳化重合することによって製造することができる。乳化剤の代わりに又は乳化剤と併用して高分子量の分散剤を使用してもよい。

【0014】本発明の本発明の水性顔料分散体は製造方 30 法は、本発明顔料組成物を水性樹脂にペイントコンデショナーまたはジャーミル等の分散機により分散させれば良い。又、水性樹脂のカルシウムレーキ顔料を上記と同様に分散させた顔料分散体に無機酸亜鉛塩を添加してもよい。水性顔料分散体中の顔料濃度は5~40重量%である。このうち、顔料濃度が30重量%以上のものは、印刷インキや塗料のコンクベースとして使用することができる。以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。

【0015】実施例1

pートルイジン-m-スルホン酸18.7部を水300 部および苛性ソーダ4部に溶解させる。35%塩酸23 部を加え、酸析後、水200部を加え、0℃に冷却する。水25部に溶解した亜硝酸ソーダ7部を加え、35 %塩化カルシウム水溶液58部を加え、3℃以下で30 分撹拌したものをジアソ成分とする。一方、βーオキシナフト工酸18.7部を水200部、苛性ソーダ9.1 部に溶解させ、10%ロジンソープ42.4部(色素分に対し10%)加えたものをカップラー成分とする。

【0016】ジアゾ液にカップラー成分を3分間を要して滴下し、カップリング反応、レーキ化反応を行う。なお、カップリング、レーキ化終了時のpHは11.2であった。この顔料スラリーに、硝酸亜鉛5.9部を水50部に溶解した液を加えるとpHは7.1まで下がった。4.8%水酸化ナトリウム溶液でpHを11.0に調整し、30分間撹拌した後、80℃に加熱し、さらに30分間撹拌した。口過、水洗後、乾燥して48.8部の表面処理アゾレーキ顔料(A2)を得た。又、硝酸亜鉛添加前の顔料スラリーを口過、乾燥したモノアゾレーキ顔料(A1)を作製した。

【0017】実施例2

10%ロジンソープを添加しないこと以外は、実施例1 と同様にして表面処理アゾレーキ顔料(B1)および硝酸亜鉛により処理を施さないモノアゾレーキ顔料(B 2)を得た。

【0018】実施例3

20 実施例1で得られた顔料スラリーに硝酸亜鉛に代えて塩 化亜鉛4.1部を添加して実施例1と同様にして表面処 理顔料(A3)を得た。

【0019】実施例4

実施例1で得られた乾燥顔料 (A1) に硝酸亜鉛0.5 部をドライブレンドして顔料 (A4) を得た。

【0020】実施例5

実施例1で得られた乾燥顔料(A1)に炭酸亜鉛0.3 3部をドライブレンドして顔料(A5)を得た。

【0021】各例で得られた顔料を以下の方法で水性グラビアインキ試験を行った。顔料11部、スチレンアクリル酸系水性ワニス(LOX GT EXTENDE R、東洋インキ製造株式会社製)34.5部およびガラスビーズ(直径3mm)150部をガラスビン容器に入れ、ペイントコンディショナーで90分間分散した後、水性ワニス54.5部を加え、水性インキを調整した。この調整後の水性インキの粘度および色相の結果を表1に示した。又、調整したインキを40℃で1週間経時促進させた後の粘度および色相の結果、および調整時インキから経時インキへの色差の結果も表1にまとめた。

0 【0022】色相(H値)および色差(△E値)は、分 光測色計で測定した。色相(H値)は、値が大きいほど 黄味赤色を示し、値が小さいほど青味赤色を示す。また、色差(△E値)は、値が小さいほど変化が小さいことを示す。

[0023]

【表1】

=

	5			6	
	粘度(BM 型回転粘度計) 6rpm/60rpm[cps] 25 ℃		色相 (H値[RP])		色差 (△B 値)
i	調整時インキ	経時 インキ	調整時インキ	経時 インキ	
顔料Al	150/130	ゲル化	3. 90	4.53	6.37
顔料A2	210/143	290/191	3. 8 0	3.88	0.66
顔料A3	290/181	410/218	3. 78	3. 91	0.74
顔料 A 4	330/190	1440/620	4. 18	4.29	1. 38
顔料A5	170/118	1600/694	3. 97	4. 20	1. 74
顔料B1	190/122	3280/1030	4. 24	5. 28	7. 52
顔料B2	280/128	320/173	4. 01	4. 20	1. 5 1

[0024]

【発明の効果】本発明の水性顔料分散体は、増粘、ゲル 化が起こらず、濃度の低下、色相の変化についても、従 来の顔料をそのまま使用する場合に比べて著しく改良さ れた。又、従来、有機溶剤型印刷インキが使用されてい* * るグラビア印刷インキに代わって、水性印刷インキとし て使用できるので、有機溶剤への大気中への揮散が低減 でき、安全衛生性の点においても優れた印刷インキを提 供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

// CO9C 1/04

PAF 6904-4J First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#

Generals Collection

2....

L6: Entry 24 of 52

File: DWPI

Jan 11, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-045516

DERWENT-WEEK: 199406

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aq. pigment dispersions, as non-gelling aq. printing ink for e.g. gravure

printing - comprises calcium <u>lake</u> mono:azo pigment with aromatic amine and oxy:naphthoic acid diazo component, inorganic zinc salt and ag. resin

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYO INK MFG CO

TOXW

PRIORITY-DATA: 1992JP-0185851 (June 19, 1992)

Geanth Gelected

Coarch ALL

0....

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

JP 06001852 A

January 11, 1994

004

C08J003/03

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 06001852A

June 19, 1992

1992JP-0185851

INT-CL (IPC): C08J 3/03; C08K 5/00; C08K 9/02; C08L 101/00; C09C 1/04; C09D 11/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06001852A

BASIC-ABSTRACT:

Aq. pigment dispersate comprises a calcium <u>lake monoazo</u> pigment having an aromatic amine contg. soluble gps. and a oxynaphthoic acid diazo component and a coupler component respectively, an inorganic zinc salt and an aq. <u>resin</u>.

Dispersate pref. comprises a surface-treated pigment prepd. by adding an inorganic zinc salt to a calcium <u>lake monoazo</u> pigment having an aromatic amine contg. soluble gps. and a oxynaphthoic acid diazo component and a coupler component to provide surface treatment.

USE/ADVANTAGE - Dispersate does not show thickening and gelation, while eliminating reduction in concn. and change in colour phase. The compsn. can be used as a aq. printing ink in place of gravure printing ink, where vaporisation of organic solvent into the atmos. can be reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS PIGMENT DISPERSE NON GEL AQUEOUS PRINT INK GRAVURE PRINT COMPRISE CALCIUM LAKE MONO AZO PIGMENT AROMATIC AMINE OXY NAPHTHOIC ACID DIAZO COMPONENT INORGANIC ZINC SALT AQUEOUS RESIN

DERWENT-CLASS: E24 G01 G02

CPI-CODES: E21-C10; E21-C16; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

J. 2.

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A430 A940 C017 C100 C106 C108 C307 C316 C510 C530

C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 M411

M782 M903 M904 Q332 R024

Markush Compounds

199406-C0501-M

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P 0517U 0843U 1926S 1966S 1036U

0758U 1784U 1674U 1503U 1767U 1694S

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code

A220 A960 C710 G015 G023 G111 G221 H4 H401 H441

H8 J0 J011 J1 J131 K0 K4 K431 K5 K534

M1 M122 M145 M210 M211 M240 M281 M320 M411 M510

M520 M532 M540 M630 M782 M903 M904 Q332 R024 W002

W031 W111 W122 W131 W321 W334 W543

Specfic Compounds

07121M

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P 0517U 0843U 1926S 1966S 1036U

0758U 1784U 1674U 1503U 1767U 1694S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-020530

Previous Doc Next Doc Go to Doc#